

## 21. C. Liebermann: Zur Constitution des Oxythymochinons.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Zur Begründung meiner in No. 18 der vorjährigen Berichte geäußerten Bedenken gegen Ladenburg's<sup>1)</sup> Ansicht von den bei der Umwandlung des Binitrothymols in Oxythymochinon platzgreifenden Reactionen und namentlich gegen Desselben auf diese Ansicht gestützten Beweis des Kekulé'schen Satzes<sup>2)</sup>, dass im Benzol zwei Wasserstoffpaare einem fünften Wasserstoffatom gegenüber gleichwerthig seien, bin ich schon heute im Stande, das experimentelle Material beizubringen.

Ladenburg stützt diesen Beweis darauf, dass bei der Umsetzung des Binitrothymols in Oxythymochinon die beiden Nitrogruppen durch die Chinongruppe ersetzt würden. Hiergegen machte ich geltend, dass man mit derselben, ja nach den Erfahrungen in der Naphtalingruppe mit grösserer Wahrscheinlichkeit, anzunehmen berechtigt sei, dass die Hydroxyl- und eine Nitrogruppe des Binitrothymols durch die Chinongruppe ersetzt würden, wodurch dann Ladenburg's Beweis hinfällig wird. Zur experimentellen Entscheidung der Frage schlug ich vor, ein Mononitrothymol aufzusuchen, welches 1) durch Amidothymol in Thymochinon und 2) durch das gewöhnliche Binitrothymol und Biamidothymol hindurch in Oxythymochinon überginge.

Dieses Nitrothymol liegt nun in den bereits von R. Schiff<sup>3)</sup> aus Nitrosothymol dargestellten, vor, und der Beweis lässt sich in genauer Uebereinstimmung mit meinem Vorschlage führen.

Hierbei ist es unwesentlich, dass man bequemer vom Nitrosothymol ausgeht, da dasselbe leicht, wie auch eine Wiederholung von Schiff's Versuchen bestätigte, in das erwähnte Mononitrothymol übergeführt werden kann.

Der Beweis ist folgender:

1) Nitrosothymol geht durch Amidothymol in Thymochinon über.

Die Kenntniss dieser Thatsache verdanke ich einer brieflichen Mittheilung des Herrn Henry Armstrong in London, welche mir Derselbe in Folge der Veröffentlichung meiner oben citirten Abhandlung zugehen liess. Dieser hat vor Kurzem<sup>4)</sup> durch Oxydation des

<sup>1)</sup> Ladenburg: Theorie der aromatischen Verbindungen. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1876.

<sup>2)</sup> Selbstverständlich liegt es mir durchaus fern, die Wahrscheinlichkeit der mit einer sehr grossen Zahl von Thatsachen übereinstimmenden Kekulé'schen Behauptung zu bezweifeln. Mein Angriff richtet sich allein gegen die Incorrectheit der von Ladenburg versuchten Begründung.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 1875. S. 1501.

<sup>4)</sup> Eine Publication dieser Versuche hat bisher nicht stattgefunden.

aus Nitrosothymol dargestellten, schon von Schiff beschriebenen Amidothymols mit Eisenchlorid nicht allein Thymochinon erhalten, sondern auch diesen Weg als den weitaus besten zur Darstellung von Thymochinon erkannt. Während Carstanjen direct aus Thymol höchstens 35 pCt., gewann Armstrong trotz des Umwegs 67 pCt. vom angewandten Thymol an Thymochinon.

Gemeinschaftlich mit Herrn Benzinger habe ich mich von der vollkommenen Richtigkeit dieser Angabe überzeugt. Reines Nitrosothymol<sup>1)</sup> wurde in das hübsch krystallisirende Zinndoppelsalz des Amidothymols übergeführt. Die wässrige Lösung des Letzteren schied auf Zusatz verdünnter wässriger Chromsäurelösung alsbald Thymochinon aus, das durch Destillation im Wasserdampf leicht rein und reichlich überging. Es wurde mit dem auf gewöhnlichem Wege dargestellten in Bezug auf den Schmelzpunkt, die Art des Krystallisirens, das charakteristische Verhalten gegen schweflige Säure, ferner durch Ueberführung in die violetten Nadeln und dunkelmetallglänzenden Platten des Thymochinhydrats und in die wasserklaren, farblosen rhombischen Prismen des Thymohydrochinons verglichen und identisch befunden.

Hierdurch ist jedenfalls bewiesen, dass eine Nitro- (resp. Amid-) gruppe und ein Hydroxyl durch die Chinogruppe ausgewechselt werden können. Der Vorgang erfolgt analog der Bildung des Naphtochinons aus Amidonaphtol:



Dass es auch eine Amid- und eine Hydroxylgruppe sind, welche die Chinogruppe des Oxythymochinons hervorbringen, ergibt sich daraus, dass

2) Nitrosothymol in das gewöhnliche Binitrothymol und in Oxythymochinon übergeht.

Diese Thatsache ist bereits von R. Schiff festgestellt worden, der sehr bestimmt angiebt, dass Nitrosothymol beim Behandeln mit Salpetersäure das Binitrothymol von Engelhardt und Latchinoff

<sup>1)</sup> Das rohe Nitrosothymol lässt sich sehr leicht und besser als nach R. Schiff's Angaben dadurch reinigen, dass man es vor dem Umkrystallisiren aus Benzol mit Ligroin schüttelt, welches etwaiges Thymol und die Verunreinigungen schon in der Kälte löst, das Nitrosothymol aber ungelöst lässt. Der Schmelzpunkt des reinen Nitrosothymols liegt bei der von Schiff angegebenen Temperatur (155—156°) nur dann, wenn man die Schmelzpunktsbestimmung sehr langsam ausführt; höher (bei 162—166°), aber nicht ganz scharf, bei schnellerem Erhitzen auf die Schmelztemperatur. Dies Verhalten erklärt sich daraus, dass die Substanz schon unterhalb ihres Schmelzpunktes allmählig etwas zersetzt wird.

liefere. In Oxythymochinon scheint er dasselbe jedoch nicht verwandelt zu haben.

Auch hier habe ich mit Herrn Benzinger gemeinsam die Versuche wiederholt. Sie boten einen Augenblick dadurch Schwierigkeiten, dass das ölige Binitrothymol nicht immer, wohl in Folge hartnäckig anhaftender kleiner Mengen Salpetersäure, erstarrt, und sich dann schwer reinigen lässt. Verfährt man aber nach der von Engelhardt und Latchinoff zur Reinigung ihres Binitrothymols gegebenen Vorschrift, so beobachtet man nicht allein alle von Jenen angegebenen Erscheinungen, sondern gelangt auch bald zu reinen Verbindungen. Verglichen wurden von dem gewöhnlichen und dem aus Nitrosothymol dargestellten Binitrothymol neben einander die Schmelzpunkte, die in gelben Nadeln krystallisirenden Kali- und Ammoniaksalze, das aus concentrirten Lösungen des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum fallende Baryumsalz, welches aus kochendem Wasser in gelbrothen Nadeln anschießt. Endlich wurden beide Verbindungen mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt, und die eingeeengten Filtrate mit Eisenchloridlösung, wobei sie sich tief purpurn färben, destillirt. Beide Verbindungen gaben nun, fast quantitativ, die mit den Wasserdämpfen destillirenden orangefarbenen Kryställchen des Oxythymochinons.

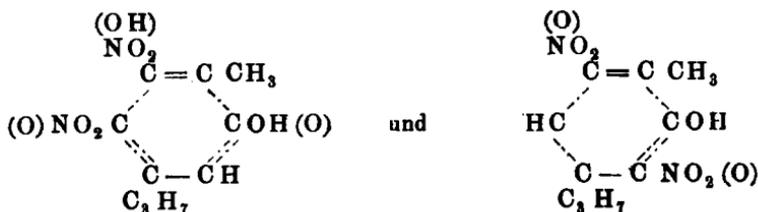
Das Oxythymochinon aus Nitrosothymol verhielt sich den genauen Angaben Carstanjen's vollkommen entsprechend. Verglichen wurde die Farbe alkalischer Lösungen, die charakteristische Krystallform beim Verdunsten ätherischer und alkoholischer Lösungen, die Sublimation und der Schmelzpunkt des Oxythymochinons. Gef. 133°—185° (Carstanjen 187°).

Da die Identität beider Oxythymochinone wegen der hervorragenden Eigenschaften dieser Verbindung keinem Zweifel unterliegt, so ist ihre Bildung — im Gegensatz zu Ladenburg's und in Uebereinstimmung mit der von mir als wahrscheinlich aufgestellten Ansicht — hier folgende:

		a.	b.	c.	d.	e.	f.
Nitrosothymol	C <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OH	NO	H	H
(Nitrothymol	C <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OH	NO <sub>2</sub>	H	H)
Amidothymol	C <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OH	NH <sub>2</sub>	H	H
Thymochinon	C <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O	O	H	H
Binitrothymol	C <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OH	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H
Oxythymochinon	C <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O	O	OH	H

Analytische Versuche haben wir, weil die Thatsachen auch so ganz klar liegen, bisher nicht angestellt. Herr Benzinger wird jedoch auch diese ausführen und namentlich auch die Salze des Binitrothymols eingehender untersuchen, um noch sicherer festzustellen, dass hier das gewöhnliche Binitrothymol vorliegt.

Obwohl ich nämlich nach dem Beobachteten keinen Augenblick an der Identität der beiden Binitrothymole zweifle, so erfordert dieser Punkt doch deshalb ein eingehenderes Studium, weil es nicht unmöglich scheint, dass auch ein der Ladenbürg'schen Anschauung gemäss in dasselbe Oxythymochinon überführbares isomeres Binitrothymol, d. h. ein solches dargestellt werden kann, bei welchem die beiden Nitrogruppen sich durch die Chinongruppe ersetzen lassen. Dies ergibt sich aus den folgenden Formeln, in denen die eingeklammerten Atomzeichen die Gruppierung nach der Ueberführung in Oxythymochinon andeuten:



Wie dem auch sei, so ist in Obigem jedenfalls der Beweis vollständig erbracht, dass Ladenburg's von mir angegriffene Begründung des Kekulé'schen Satzes bisher keineswegs durch die Thatsachen gerechtfertigt wird.

Berlin, Organ. Laboratorium der Gewerbsakademie.

## Correspondenzen.

22: G. Wagner. aus St. Petersburg, den 14./26. December 1876.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am  
2./14. December 1876.

Hr. N. Zinin berichtet über Isolepiden, welches als Hauptprodukt, neben dem blätterförmigen Oxylepiden, bei der trockenen Destillation von Oxylepiden entsteht. Diese Verbindung liefert unter dem Einflusse von Zink und Essigsäure Dihydroisolepiden und bei der Reduction mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung Tetrahydroisolepiden. Durch Chromsäure wird Isolepiden in essigsaurer Lösung zuerst in Oxyisolepiden und alsdann in Benzophenon übergeführt. Diese Oxydationsprodukte werden stets von Benzoëssäure und Benzil begleitet. Die Hydrogenisationsprodukte des Isolepidens, desgleichen auch sein erstes Oxydationsprodukt, können leicht wieder in die ursprüngliche Verbindung umgewandelt werden.